

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
09/960498
09/24/01
008

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-225615 ✓

出 願 人

Applicant(s):

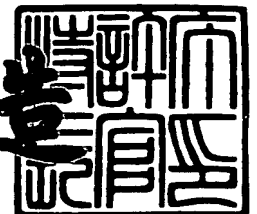
株式会社デンソー

株式会社日本自動車部品総合研究所

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3076770

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1902

【提出日】 平成13年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-298005

【出願日】 平成12年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒粒子が、触媒金属粒子の外表面の少なくとも一部に耐蒸散性金属を含む層を設けてなることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 上記耐蒸散性金属を含む層は、上記触媒金属粒子外表面の 10%以上を覆うことを特徴とする請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 3】 上記耐蒸散性金属を含む層は、上記触媒金属粒子外表面の 50%以上を覆うことを特徴とする請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 4】 上記耐蒸散性金属は、金属、金属酸化物または合金化された状態で上記触媒金属粒子の外表面に保持されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 上記触媒金属が貴金属であり、上記耐蒸散性金属が酸化物としての融点が 1100℃以上の高融点金属である請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 6】 上記耐蒸散性金属が触媒活性を有する請求項 1 ないし 5 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 7】 上記耐蒸散性金属が Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、Ta、W、Ir から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 6 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 8】 上記セラミック担体は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒金属を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかセラミック触媒体。

【請求項 9】 上記置換元素上に上記触媒金属が化学的結合により担持されている請求項 8 記載のセラミック触媒体。

【請求項 10】 上記置換元素はその電子軌道に d または f 軌道を有する少

なくとも1種類またはそれ以上の元素である請求項8または9記載のセラミック触媒体。

【請求項11】 上記セラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒金属を直接担持可能であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項12】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる請求項11記載のセラミック触媒体。

【請求項13】 上記微細なクラックの幅が100nm以下である請求項12記載のセラミック触媒体。

【請求項14】 上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有し、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上である請求項12記載のセラミック触媒体。

【請求項15】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項12記載のセラミック触媒体。

【請求項16】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項15記載のセラミック触媒体。

【請求項17】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体を、触媒金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、上記触媒金属を担持させた後、耐蒸散性金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、担持させた上記触媒金属粒子の外表面の少なくとも一部に耐蒸散性金属を含む層を形成することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等に使用されるセラミック触媒体、セラミック担体と、それらの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトハニカム構造体よりなる担体表面を、多孔性の γ -アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コーディエライトの比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、 γ -アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、担体のセル壁表面を γ -アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げるものが検討されているが、コート層の形成により、その効果が半減してしまう。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加する、コーディエライトのみの場合より熱膨張係数が大きくなるといった不具合があった。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願 2 0 0 0 - 1 0 4 9 9 4）。コーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平 5 - 5 0 3 3 8 号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願 2 0 0 0 - 1 0 4 9 9 4 のセラミック担体は、酸素欠陥や格子欠陥のような欠陥や、微細なクラック等、比表面積として測定されない程度の微小な細孔を設けているので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能である。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

このセラミック担体に触媒を担持した触媒体は、低熱容量・低圧損で触媒の早期活性化により高い浄化性能が得られる。しかしながら、長期使用により触媒が

蒸散して触媒性能が低下するおそれがあることが判明した。これは、触媒である貴金属が酸化性ガスとの接触により融点の低い酸化物となるためで、 γ -アルミナをコートした従来の触媒体でも見られるが、 γ -アルミナの気孔内に触媒が保持される従来の触媒体に比べて、触媒が蒸散しやすい問題があった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、触媒金属の蒸散による劣化を抑制し、耐久性に優れた高性能のセラミック触媒体とその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒粒子が、触媒金属粒子の外表面の少なくとも一部に耐蒸散性金属を含む層を設けてなることを特徴とする。

【0008】

蒸散性を有する触媒金属は1500ないし2000℃程度の高い融点を有するが、排ガス浄化触媒等として使用される間に、表面が酸化されて融点の低い酸化物となる。本発明のように、触媒が担体表面に直接担持される構成では、排ガスの流れ等の影響を受けやすいため、 γ -アルミナをコートした従来の触媒体よりも触媒が蒸散しやすくなる。そこで、本発明では、触媒の酸化を防ぐため、各触媒粒子の外表面に耐蒸散性金属を配置する。このような触媒粒子構造とすることで、内側の触媒金属を保護し、酸化を抑制して蒸散を防止することができる。よって、熱劣化を防止して、耐久性を大きく向上できる。

【0009】

請求項2のように、具体的には、上記耐蒸散性金属を含む層が、上記触媒金属粒子外表面の10%以上を覆うことで上記効果が得られ、好適には、請求項3のように、上記耐蒸散性金属を含む層が、上記触媒金属粒子外表面の50%以上を覆う構成とするとよい。この時、請求項4のように、上記耐蒸散性金属は、金属として上記触媒金属粒子の外表面に保持されていてもよいが、融点を高くするために金属酸化物とするかまたは合金化してもよく、触媒性能をより安定化するこ

とができる。

【 0 0 1 0 】

請求項 5 のように、上記触媒金属に貴金属を、また、上記耐蒸散性金属には、酸化物としての融点が 1 1 0 0 ℃ 以上の高融点金属を用いることができる。請求項 6 のように、この時、上記耐蒸散性金属が触媒活性を有すると、より好ましい。具体的には、請求項 7 のように、上記耐蒸散性金属として、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、Ta、W、Ir から選ばれる少なくとも 1 種が使用される。

【 0 0 1 1 】

請求項 8 のように、上記セラミック担体としては、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素を構成元素以外の元素と置換することにより、この置換元素に対して触媒金属を直接担持可能とした担体を用いることができる。

【 0 0 1 2 】

この場合、請求項 9 のように、上記置換元素上に上記触媒金属が化学的結合により担持されることが好ましい。触媒金属が化学的に結合されることにより、保持性が向上し、また、触媒成分が担体に均一分散して、凝集しにくくなるので、長期使用による劣化も小さい。

【 0 0 1 3 】

請求項 1 0 のように、上記置換元素には、その電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素と用いることができる。電子軌道に d または f 軌道を有する元素は、触媒金属と結合しやすいため、好ましい。

【 0 0 1 4 】

請求項 1 1 のように、上記セラミック担体として、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒金属を直接担持可能である担体を用いることもできる。

【 0 0 1 5 】

請求項 1 2 のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損の

うち、少なくとも1種類からなる。

【0016】

請求項13のように、上記微細なクラックの幅が100nm以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

【0017】

請求項14のように、触媒金属を担持可能とするには、上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有するとよく、この時、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上であると、従来と同等な量の触媒金属を担持可能となる。

【0018】

請求項15のように、上記基材セラミックには、コーディエライトを主成分とするセラミックが用いられ、上記細孔は、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥とすることができる。コーディエライトは耐熱衝撃性に優れるため、自動車排ガス用の触媒体として好適である。

【0019】

この場合、請求項16のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなる。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有するようにすると、従来と同等な量の触媒金属を担持可能となる。

【0020】

請求項17は、本発明のセラミック触媒体を製造する方法であり、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体を、まず、触媒金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、上記触媒金属を担持させる。その後、耐蒸散性金属を含む溶液に浸漬、焼付けすることにより、担持させた上記触媒金属粒子の外表面の少なくとも一部に耐蒸散性金属を含む層を形成することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、基材セラミック表面に触媒を直

接担持可能なセラミック担体を用い、このセラミック担体に、触媒を担持して、セラミック触媒体とする。ここで、担持される触媒は、触媒金属粒子の外表面に耐蒸散性金属を保持する構造の触媒であり、この詳細については後述する。セラミック担体の基材には、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするセラミックが好適に用いられ、これをハニカム構造に成形してセラミック担体とする。コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト、シリカーアルミナ、ゼオライト、ジルコニア、窒化珪素、リン酸ジルコニウム等のセラミックを用いることができる。また、ハニカム構造体に限らず、ペレット状、粉末形状、フォーム状、中空繊維状、繊維状等、他の形状とすることもできる。

【 0 0 2 2 】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔ないし元素を有しており、この細孔ないし元素に対して触媒金属を直接担持可能となっている。触媒成分を直接担持可能な元素は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、構成元素以外の元素と置換することにより導入される元素で、その詳細については後述する。

【 0 0 2 3 】

まず、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体について説明する。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。これら細孔は、少なくとも1種類がセラミック担体に形成されていればよく、複数種類を組み合わせて形成することもできる。 γ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく触媒成分を担持可能とするには、これら細孔の直径あるいは幅が、担持される触媒成分イオンの直径（通常、 0.1nm 程度）の1000倍（ 1000nm ）以下、好ましくは、1～1000倍（ $0.1\sim1000\text{nm}$ ）であることが望ましい。また、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の $1/2$ 以上、通常、 0.05nm 以上であることが望ましい。また、この大きさで、従来と同等な量の触媒成分（ 1.5g/L ）を担持可能とするには、細孔の数が、1

$\times 10^{11}$ 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるとよい。

【0024】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0025】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si（4+）、Al（3+）、Mg（2+）と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO（2-）を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0026】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO（2-）を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト

結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するために Si、Al、Mg の一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いた BET 法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0027】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が 4.7 重量%未満（酸素欠陥）または 4.8 重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が 4.7 重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は 17.2 より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が 4.8 重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は 17.6 より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より大きくまたは小さくなる。

【0028】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも 1 種類を単位結晶格子に 1 個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも 1 種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。

【0029】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約 100 nm 以下、好ましくは約 10 nm 程度ないしそれ以下であるとよい。

【 0 0 3 0 】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【 0 0 3 1 】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【 0 0 3 2 】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法

によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【0033】

次に、元素置換によって、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の元素を配置した担体について説明する。この場合、セラミックの構成元素（例えば、コージェライトであれば、Si、Al、Mg）と置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道にdまたはf軌道を有する元素が挙げられ、好ましくはdまたはf軌道に空軌道を有するか、または酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。dまたはf軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒成分とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

【0034】

dまたはf軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上持つ元素であり。酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、上述したように、セラミック原料中に置換元素を添加、混練する方法を採用することもできるが、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させることもできる。これを溶液から取り出し、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、好ましい。

【 0 0 3 6 】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の 0. 0 1 % 以上 5 0 % 以下、好ましくは 5 ~ 2 0 % の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、基材セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、上記したように、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和と等しくなるようにすれば、欠陥は生成しない。このように、全体として価数の変化がないようにし、触媒成分を置換元素との結合によってのみ担持させるようにしてもよい。

【 0 0 3 7 】

本発明のセラミック触媒体は、このようにして細孔を表面に多数形成したセラミック担体に、触媒成分を直接担持させてなり、例えば、エンジンの排ガス浄化触媒等に好適に用いられる。本発明の特徴は、この触媒の粒子構造を、触媒金属粒子の外表面の少なくとも一部に耐蒸散性金属を含む層を設けた構造として、触媒の耐蒸散性を高めたことにある。触媒金属としては、通常、Pt、Pd、Ir、Rh等の貴金属触媒が使用される。耐蒸散性金属としては、酸化物としての融点が 1 1 0 0 °C 以上の高融点金属、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、Ta、W、Ir等から選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。これらのうち、Rh、Mn、Ni、Cu等を用いると、耐蒸散性金属自身が触媒活性を有するため、より好ましい。

【 0 0 3 8 】

触媒金属粒子の外表面に耐蒸散性金属を含む層を形成する方法は、以下のようにする。まず、上述した表面に多数の細孔を有するセラミック担体を、貴金属等の触媒金属を含む溶液に浸漬、焼付けして、触媒金属を担持させる。次いで、この触媒金属を担持させたセラミック担体を、耐蒸散性金属を含む溶液に浸漬、焼付けすると、触媒金属粒子の外表面を覆って耐蒸散性金属を含む層が形成される。ここで、触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、 0.5 g/L 以上の触媒成分を担持することが可能である。なお、 CeO_2 等を助触媒として用いることもでき、触媒金属または耐蒸散性金属と同時に、あるいは別工程で担持させればよい。

【 0 0 3 9 】

ここで、上記効果を得るためには、耐蒸散性金属を含む層が、触媒金属粒子の外表面の 10% 以上、好適には 50% 以上を覆っていることが望ましい。外表面を覆う割合が高いほど蒸散防止効果は高まるが、ガス透過性が低下して触媒金属に排ガスが到達しにくくなるので、耐蒸散性とガス透過性が両立するように耐蒸散性金属を含む層を設けることが望ましい。また、耐蒸散性金属は、金属として触媒金属粒子の外表面に保持されていてもよいが、金属酸化物または合金化して融点を高くすると、より効果的である。耐蒸散性金属は、上記形成方法において焼付けを大気雰囲気で行うことによって、容易に酸化物となる。また、合金化する場合には、予め耐蒸散性金属と他の金属を高温で処理して合金化したものを微粒化し、耐蒸散性金属の合金を含む溶液を調製して、同様の方法で、浸漬、焼付けすればよい。

【 0 0 4 0 】

具体的には、例えば、 Pt ：塩化白金酸 0.07 mol/L 、 Rh ：塩化ロジ

ウム 0.05 mol/L のエタノール溶液（混合溶液）に、担体を浸漬、乾燥させた後、500℃～900℃で焼付ける。さらに、Rh : 塩化ロジウム 0.05 mol/L のエタノール溶液に、再度、担体を浸漬、乾燥させて、500℃～900℃で焼付ける。図1は、このようにして得られた触媒粒子構造を示す模式図で、担体表面に触媒金属である Pt、Rh を含む粒子が担持され、その外表面を覆うように、耐蒸散性金属である Rh 酸化物の層が形成されて、触媒金属粒子が蒸散しないようにこれを保持している。上記方法で得た触媒粒子表面を観察した結果、Rh 酸化物の層は、触媒金属粒子の外表面の 50% を覆っていることが確認された。この時、Rh 酸化物の層は、十分ガス透過可能であるので、排ガスと触媒金属の接触を妨げることはない。Rh 酸化物の層は、耐蒸散性金属を担持した後の焼付け工程を大気雰囲気で行うことによって形成される。耐蒸散性金属の層は酸化物層とする必要は必ずしもないが、最外層の Rh を予め酸化させておくことで、融点が上昇し、触媒性能がより安定化する。

【0041】

触媒粒子の大きさは、通常、75 nm 以下、好ましくは、10～35 nm とするのがよい。上記方法で得た触媒粒子の大きさは、25～30 nm 前後であり、この触媒粒子の大きさは、Pt : Rh の比や焼付け温度等によって変化する。図2は、Pt / Rh 比と平均触媒粒径の関係を示したもので、通常、Pt / Rh 比が 15 / 1 以下、好ましくは、4 / 1 ～ 10 / 1 の範囲とすると、平均触媒粒径が上記範囲となる。また、この範囲で、図3に示すように、高い浄化性能が得られる。図3において、縦軸の 50% 浄化温度は浄化性能を評価する指標となるもので、評価用のセラミック触媒体のサンプル（サイズ $\phi 15 \times L 10$ mm）に、HC（炭化水素）を含むモデルガスを導入するとともにサンプルの温度を徐々に上げ、HC 浄化率が 50% となる温度で示した。

【0042】

図3には、従来の3元触媒（ γ -アルミナコート後、触媒を担持したもの）の初期および劣化試験後（1000℃、24時間）の50%浄化温度を併せて示しており、蒸散等により劣化して触媒性能が低下していることが分かる。これに対し、本発明のセラミック触媒体のサンプルに同様の劣化試験を行ったところ、5

0%浄化温度にほとんど変化が見られず、耐蒸散性金属を含む層によって、触媒の耐蒸散性が向上し、劣化が抑制されたことが確認された。

【0043】

なお、上記方法では、Rhが触媒活性を有するため、Rhの一部をPtとともに担持して、Pt/Rhの外側にRhを含む耐蒸散性金属の層を形成した例を示したが、Ptのみを担持した後にRhを担持する方法でもよく、例えば、Pt：塩化白金酸0.07mol/Lのエタノール溶液に、担体を浸漬、乾燥し、500℃～900℃で焼付けて、Ptを担持させた後、Rh：塩化ロジウム0.05mol/Lのエタノール溶液に、再度、浸漬、乾燥、焼付け（大気雰囲気、500℃～900℃）を行えば、Ptの外側にRhを含む耐蒸散性金属の層が形成された触媒粒子となる。

【0044】

触媒金属と耐蒸散性金属の組み合わせは、その他、必要に応じて適宜選択すればよく、例えば、触媒金属をIrとし、その外側にRhを含む耐蒸散性金属の層を形成することもできる。この場合、Ir/Rh比は、通常、5/1～30/1の範囲とするのがよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のセラミック触媒体に担持された触媒粒子の形状を示す模式図である。

【図2】

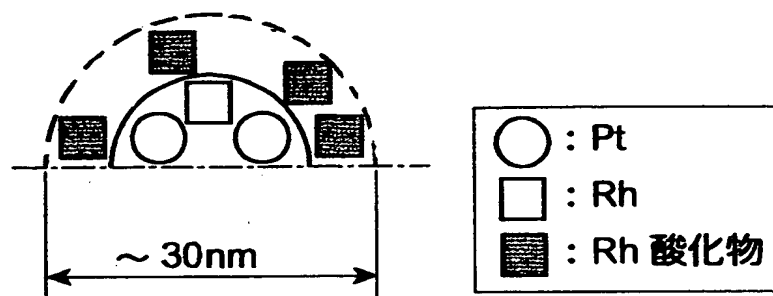
Pt/Rh比と平均触媒粒径の関係を示す図である。

【図3】

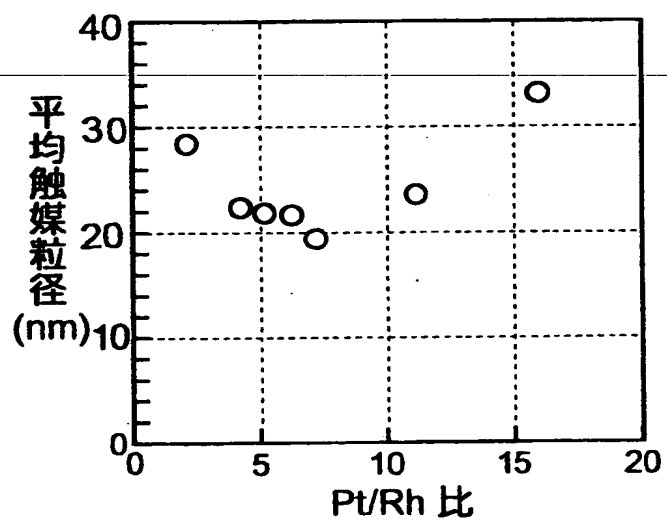
Pt/Rh比と50%浄化温度の関係を示す図である。

【書類名】 図面

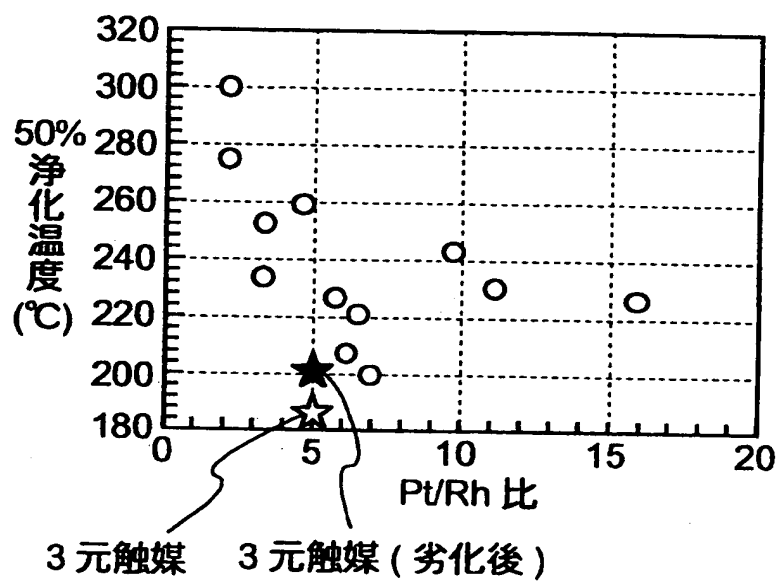
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒を直接担持可能なセラミック担体を用いた触媒体において、触媒金属の蒸散による劣化を抑制し、耐久性を向上させる。

【解決手段】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に、触媒を担持したセラミック触媒体において、触媒粒子を、P t、R h等の触媒金属粒子の外表面にR h等の耐蒸散性金属を含む層を設けた構造とする。耐蒸散性金属を含む層が触媒金属を保護し、その蒸散を防止して、劣化を抑制する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所
